

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-141567

(43)Date of publication of application : 23.05.2000

(51)Int.Cl.

B32B 27/36
B32B 27/20
C08K 3/00
C08K 13/04
C08L 67/02
// B29C 55/02
B29K 67:00
B29K105:16
B29K503:04
B29L 7:00
B29L 9:00

(21)Application number : 10-313115

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 04.11.1998

(72)Inventor : MUROOKA HIROBUMI
TOKUDA HIROSHI

(54) MULTILAYERED LAMINATED STRETCHED POLYESTER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To achieve selective reflection due to interference extremely efficiently and to enhance take-up properties and film forming properties in a multilayered laminated stretched polyester film having layers low in refractive index and layers high in refractive index alternately arranged thereto regularly and selectively reflecting light by the structural interference between layers.

SOLUTION: Layers (A-layers) comprising polyethylene-2,6-naphthalate containing 0.001-0.5 wt.% of inert particles with a mean particle size of 0.01-2 μm and layers (B-layers) comprising copolyethylene terephthalate with an m.p. of 210-245° C are alternately laminated in the total number of 11 or more layers and the difference between the glass transition points (Tg) of the A-layers and the B-layers is 40° C or higher and the thickness of one layer of the A- and B-layers is 0.05-0.3 μm and the laminate is stretched at least in one direction.

JAPANESE

[JP,2000-141567,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL
PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Eleven or more layers of totals laminate by turns the polyethylene 2 which contains an inert particle whose mean particle diameter is 0.01-2 micrometers 0.001 to 0.5% of the weight, a layer (A horizon) which consists of 6-naphthalate, and a layer (B horizon) which consists of copoly ethylene terephthalate whose melting point is 210-245 **, Multilayer lamination extension polyester film extended by at least 1 shaft orientations, wherein a difference of a glass transition point (Tg) of an A horizon and a B horizon is not less than 40 ** and a thickness of one layer each of an A horizon and a B horizon is 0.05-0.3 micrometer.

[Claim 2]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 whose ratio of a major axis to a minor axis an inert particle in an A horizon is 1.2 or less spherical particle.

[Claim 3]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 whose copoly ethylene terephthalate of a B horizon is copoly ethylene terephthalate of isophthalic acid copolymerization.

[Claim 4]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 3 whose copolymerization ratio of an isophthalic acid component is 4-18-mol % per total acid component of copoly ethylene terephthalate.

[Claim 5]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 whose lamination total is 31 or more layers.

[Claim 6]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 in which the melting point of polyester which constitutes an A horizon is higher than the melting point of polyester which constitutes a B horizon, and the difference is not less than 20 **.

[Claim 7]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 or 5 whose relative standard deviation of thickness of each class of an A horizon which forms crosswise lamination structure of at least 11 layers among multilayer laminated structures, and a B horizon is 0.15 or less.

[Claim 8]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 7 whose relative standard deviation of thickness of each class of an A horizon which forms crosswise lamination structure of at least 31 layers among multilayer laminated structures, and a B horizon is 0.15 or less.

[Claim 9]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 in which both the surfaces are A horizons.

[Claim 10]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 whose multilayer lamination extension polyester film is a biaxial oriented film.

[Claim 11]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 in which a film is extended at temperature of the range of Tg** to Tg+50 ** of polyester of an A horizon.

[Claim 12]The multilayer lamination extension polyester film according to claim 1 which a film is higher than melting point-30 ** of polyester of a B horizon after stretching treatment, and is heat-treated at a temperature lower than melting point-30 ** of polyester of an A horizon.

[Translation done.]

JAPANESE | [JP,2000-141567,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL
PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to multilayer lamination extension polyester film. It is related with the multilayer lamination extension polyester film which arranges regularly a layer with a low refractive index, and a high layer by turns and to which selective reflection of the light is carried out by structural interference between layers in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art]In laminating many layers of a low refractive index, and layers of a high refractive index by turns, by the structural light interference between these layers, the multilayer laminated film can reflect the light of specific wavelength selectively, can give the characteristic to penetrate, and can use it as an optical interference film. By structural coloring which does not use this color, the film excellent in fading nature or design nature can be provided. From what the light of the wavelength which exists selectively is reflected and the selection wavelength can be controlled for. The anisotropy of a refractive index is given by the use as the film excellent in the design nature which looks equivocal, the metallic luster film not using the metal using the reflectance of light being high, and a reflective mirror, and extension, and the use as a reflection type polarizing plate is developed.

[0003]As such a multilayer laminated film, on U.S. Pat. No. 3711176 specifications. It is indicated that infrared light, visible light, and ultraviolet radiation can be selectively reflected because a refractive index makes at least 50 layers of layers from which 0.05 differs laminate and thickness changes thickness at least at 0.05 to 1 micrometer.

The metallic luster film not using the coloring film and metal not using coloring matter is proposed.

[0004]In the U.S. Pat. No. 4310584 specification, using polyester for the light interference film of the multilayered pearly luster is written.

This film is a lamination unstretched film which has a mutual layer of polymer of a high refractive index, and polymer of a low refractive index.

The polymer layer of a high refractive index is thermoplastic polyester or copolyester. It is the unstretched film containing [for example, various thermoplastic copolyester compounded using polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate and one or more sorts of glycols, and/or one or more sorts of dibasic acid] which carried out the cast. However, each of these is unstretched films, and the color in which it colors by delicate change of the thickness of a layer changes, and they produces a colored spot etc.

[0005]A multilayer is made to laminate the polymeric material in which two sorts of character differ on U.S. Pat. No. 5122905 specifications (FITORI), and the reflection film in which the reflectance of at least 30% of incident light is shown is written in them. The refractive index difference of the layer which optical thickness is at least 0.45 micrometer, and each class adjoins is at least 0.03. the reflector is indicated like the U.S. Pat. No. 5122506 specification (featly -- **), and, as for each class, most has a thickness of 0.09 micrometer or less or at least 0.45 micrometer as a matter of fact, and the refractive index difference of the adjoining layer is at least 0.03. also in the U.S. Pat. No. 5126880 specification (featly -- **), the multilayer reflector which it is while a part of thickness of a layer is 0.09-0.45 micrometer is written, and the optical thickness of the remaining layers is not larger than 0.09 micrometer, or is at least 0.45 micrometer. The difference of a refractive index is at least 0.03.

[0006]When the featly United States Patent specification of the three above-mentioned affairs makes a polymeric material laminate and a reflector is made, it is shown that it is difficult to make a reflector for remarkable pearly luster by structural light interference to **** in a large wavelength area. In order to give the background reflection with a thicker uniform layer to the featly above-mentioned U.S. Pat. No. 5126880 specification, it is indicated that the pearly luster in such a reflector does not look almost in the naked eye.

[0007]In the U.S. Pat. No. 3610729 specification, by uniaxial stretching of the multilayer laminated film, light polarizer which penetrates light with the plane of polarization of it and a rectangular cross on parenchyma is written at the same time it reflects the light of one plane of polarization. One layer has a double reflex and this is formed by 1 axis extension from the polymer layer of the alternation of as [whose another side is isotropy]. The double reflex of one layer is revealed by carrying out orientation of the polymer molecule to an one way as a result of 1 axis extension. A refractive index decreases in the direction to which it within a field and the layer which shows a double reflex crosses at right angles although a refractive index increases in the extension direction by extension, and a double reflex increases. Therefore, this layer is extended until it becomes equal to the refractive index of the isotropic layer which the refractive index of the extension direction and the direction which intersects perpendicularly adjoins, in the extension direction, the refractive index difference between the adjoining layers becomes large, and the refractive index of the direction which intersects perpendicularly with it becomes equal substantially with the refractive index of the adjoining layer. As polymer of the layer which shows a double reflex, polystyrene, polyethylene terephthalate, polysulfone, polycarbonate, and polyparaxylylene are indicated to be useful materials. Although it can be reached by the material of the shoes which a very high refractive index wants to enumerate in a U.S. Pat. No. 4525413 specification, such materials are deficient in light transmission performance and extruding nature, and since they are high cost, they include the manufacturing problem.

[0008]Many of light polarizers marketed now are the extended coloring polymer films (absorption light polarizer). The light of one plane of polarization was penetrated, in this absorption light polarizer, the light which intersects perpendicularly with it is absorbing and converting into heat, linear polarization is made, since that polarization degree is very high and also it is film state, it is easy to include it in a planate display device, and it is uniquely used for display devices, such as LCD. However, since polarization is made by absorption, the utilization efficiency of light is not theoretically high. In the use under the amount of Takamitsu like a liquid crystal projector, accumulation of the heat by absorption becomes a problem, and a dichroic color is degraded or the heat resistance of PVA (polyvinyl alcohol) which is base polymer poses a problem.

[0009]Use of the dichromatic dye included in the polyethylenenaphthalate (PEN) which carried out uniaxial stretching to the U.S. Pat. No. 4756953 specification is indicated. PEN is excellent in heat resistance and a water resisting property compared with the light polarizer which uses the usual PVA as a base. Such absorbed type light polarizer has the low utilization efficiency of light, although a polarization degree is high. Although the polarization degree of reflection type light polarizer is low to it, since there is no absorption, the polarization of light which could be used under the amount of Takamitsu and reflected can be converted, and utilization efficiency can also be raised.

[0010]In the U.S. Pat. No. 5486949 specification, the reflection type light polarizer by the combination of various polymer made to laminate is written. As one of the optimal materials, although this light polarizer shows an almost equal refractive index by un-extending, when uniaxial stretching is carried out, many firsts and the second polymeric material in which the refractive index difference between polymer is revealed are made to laminate, and two to polyethylene 6 naphthalate (PEN) is illustrated.

[0011]Thickness is less than 0.5 micrometer in the multilayering polymer film which contains two or more mutual layers with selected polymer different from naphthalene-dicarboxylic-acid polyester also in the Patent Publication Heisei No. 506837 [nine to] gazette, And the film whose refractive index about at least one in-plane axis of a crystalline naphthalene-dicarboxylic-acid polyester layer is higher than the layer which selected polymer adjoins is indicated. The reflecting polarizer which used such a multilayering polymer film for the Patent Publication Heisei No. 506984 [nine to] gazette is indicated.

[0012]However, since these multilayering polymer films make light transmission high optically, in a surface layer, handling is difficult for them excluding lubricant. Although there are [a thick film] few problems, in particular when producing a thin film, rolling up is difficult and handling becomes impossible.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]There is a technical problem of this invention in providing the multilayer laminated stretched film useful as a light interference film which was a multilayer laminated stretched film made to reflect the light of specific wavelength selectively by light interference, and was excellent in film production nature, rolling-up nature, and handling nature while improving selectivity and color enhancement.

[0014]

[Means for Solving the Problem]A layer of the polyethylene 2 containing a little inert particles in which this invention persons do not not much degrade an inert particle of a certain size, and the desirable optical characteristic wholeheartedly as a result of research, and 6-naphthalate, From this, a glass transition point (Tg) found out that an aforementioned problem was solvable by laminating a layer of specific polymer low not less than 40 ** 11 or more layers and alternately [31 more or more layer] in all, and making each thickness of one layer of

these two sorts of layers into specific thickness, and reached this invention.

[0015]Namely, this invention, Eleven or more layers of totals laminate by turns the polyethylene 2 which contains an inert particle whose mean particle diameter is 0.01–2 micrometers 0.001 to 0.5% of the weight, a layer (A horizon) which consists of 6–naphthalate, and a layer (B horizon) which the melting point becomes from 210 to 245 ** copoly ethylene terephthalate, It is the multilayer lamination extension polyester film extended in the at least 1 direction, wherein a difference of a glass transition point (Tg) of an A horizon and a B horizon is not less than 40 ** and a thickness of one layer each of an A horizon and a B horizon is 0.05–0.3 micrometer.

[0016]

[Embodiment of the Invention]The polyester which constitutes an A horizon in this invention is the polyethylene 2 and 6–naphthalate. This polyethylene 2,6–naphthalate includes more than 85 mol % of all the ingredients from which a polyethylene 2,6–naphthalate homopolymer and the ethylene– 2, and 6–naphthalate ingredient constitute polymer, and the copolymer which occupies more than 98 mol % preferably. This account homopolymer of Nakamae is preferred. By using these polymer, an A horizon has the advantage of maintaining a high glass transition point (Tg). As this Tg, not less than 110 ** and not less than 115 more ** are preferred. As this maximum, 125 ** is preferred.

[0017]As a copolymer component which constitutes a copolymer, as an acid component, for example, Other aromatic carboxylic acid like terephthalic acid, isophthalic acid, and 2,7–naphthalene dicarboxylic acid; Adipic acid, Azelaic acid, sebacic acid, aliphatic dicarboxylic acid like decane–dicarboxylic–acid Hitoshi; Can mention the alicycle fellows dicarboxylic acid like cyclohexanedicarboxylic acid, etc., and as a glycol component for example, Aliphatic series diol like butanediol hexandiol **; alicycle fellows diol like cyclohexane dimethanol, etc. can be mentioned.

[0018]As for the intrinsic viscosity (orthochlorophenol, 35 **) of said polyethylene 2,6–naphthalate, 0.45 to 0.8, and also 0.5–0.7 are preferred.

[0019]The polyethylene 2 and 6–naphthalate which constitute an A horizon in this invention contain the inert particle which has mean particle diameter in the range of 0.01 to 2 micrometers at 0.001 to 0.5% of the weight of a rate in order to raise the rolling–up nature of a film. Aggravation of the optical property by the grain child to whom less than 0.01 micrometer is [the mean particle diameter of an inert particle] insufficient for as for improvement in film rolling–up nature, and it exceeds 2 micrometers on the other hand becomes remarkable, and light transmission decreases. If not less than 70% of this light transmission is desirable and it is smaller than this, it will become deficient in performance at an optical application. This mean particle diameter is 0.05–1 micrometer preferably, and is 0.1–0.3 micrometer still more preferably. The content of an inert particle rolls round at less than 0.001 % of the weight, the effect on a disposition is insufficient, and if it, on the other hand, exceeds 0.5 % of the weight, aggravation of an optical property will become remarkable. This content is 0.005 to 0.2 % of the weight preferably.

[0020]As such an inert particle, non–[organic] ***** like silica, alumina, calcium carbonate, calcium phosphate, kaolin, an inorganic inert particle like talc, silicone, bridge construction polystyrene, and styrene divinylbenzene copolymer can be mentioned, for example.

[0021]As for said inert particle, it is preferred that the ratio of the major axis and minor axis is a spherical particle (it may be hereafter called real ball–like particles) which are 1.2 or less and further 1.1 or less from the point of making the slide nature and the optical property of a film balancing.

[0022]As for said inert particle, it is preferred again that particle size distribution is sharp, for example, less than 0.3 and less than further 0.2 thing has preferred relative standard deviation. If relative standard deviation uses large particles, the frequency of a coarse particle may become large and may produce an optical defect.

[0023]here -- the mean particle diameter, the particle size ratio, and relative standard deviation of an inert particle -- first -- a particle surface -- the metal for addition of conductivity -- **** -- it is computed because ask for a major axis, a minor axis, and an area projected area diameter and a following formula subsequently applies these from the image which carried out the spatter thinly and was expanded by 10,000 to 30,000 times with the electron microscope.

[0024]

[Equation 1]

Mean particle diameter = total / the number of measurement particles of the area projected area diameter of measurement particles [0025]

[Equation 2]Particle size ratio = the average minor axis of the diameter of average length / this particle of particles [0026]

[Equation 3]

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}} / \bar{D}$$

ただし、 D_i : 個々の粒子の面積円相当径 (μm)

\bar{D} : 面積円相当径の平均値

n : 粒子の数

である。

[0027] It is not more desirable to avoid particles which act as paints like titanium oxide or zinc sulfide as an inert particle, and the particles currently colored as it has come out of the use since the optical characteristic is degraded.

[0028] Polyester which constitutes a B horizon in this invention is copoly ethylene terephthalate whose melting points are 210 ** - 245 **. In this melting point, in less than 210 **, the crystallinity of polymer becomes low too much, and film production is difficult. The heat resistance of a B horizon is inferior and it has an adverse effect or the whole heat resistance. On the other hand, if the melting point exceeds 245 **, the crystallinity of polymer will increase, orientation crystallization at a high extension temperature will progress relatively to a glass transition point (T_g) of this polymer, and continuation film production nature will worsen, and adhesion with an A horizon will fall.

[0029] The melting point of said copoly ethylene terephthalate and T_g can be adjusted by choosing and adjusting a kind and quantity of a copolymer component. This copolymer component may be a dicarboxylic acid component, or may be a glycol component, and as a dicarboxylic acid component for example, Isophthalic acid, phthalic acid, aromatic dicarboxylic acid like naphthalene-dicarboxylic-acid Hitoshi; Adipic acid, Azelaic acid, sebacic acid, aliphatic dicarboxylic acid like decane-dicarboxylic-acid Hitoshi; Alicycle fellows dicarboxylic acid like cyclohexanedicarboxylic acid, etc. can be mentioned, If it is considered as a glycol component, alicycle fellows diol like aliphatic series diol; cyclohexane dimethanol like butanediol hexandiol **, etc. can be mentioned. Especially as a copolymerization acid component, when using isophthalic acid attains this invention, it is preferred. These copolymer components can be independent or can use two or more sorts. as the amount of copolymerization of isophthalic acid -- desirable -- 4-18-mol % -- it is 8-15-mol % still more preferably. Although it is better for there to be no inert particle on parenchyma in a B horizon, if it is a range in which the optical characteristic does not get worse, it will be convenient even if added.

[0030] As for intrinsic viscosity (orthochlorophenol, 35 **) of said copoly ethylene terephthalate, 0.45 to 0.8, and also 0.5-0.7 are preferred.

[0031] In this invention, a difference of a glass transition point (T_g) of an A horizon of multilayer lamination extension polyester film and a B horizon is not less than 40 **. If it is this range and will extend at temperature corresponding to T_g of an A horizon, for polymer of a B horizon, this temperature turns into an excessive extension temperature, and orientation by extension will be stopped and it will become almost close to a flow (flow extension). Therefore, although orientation of the polymer of an A horizon is carried out by extension and a refractive index increases, orientation is stopped and, as for polymer of a B horizon, both refractive index difference becomes large. In less than 40 **, extension temperature and T_g difference of B horizon polymer which were doubled with A horizon polymer become small, and T_g difference becomes insufficient [refractive index difference of an A horizon after extension, and a B horizon].

[0032] Multilayer lamination extension polyester film in this invention laminates preferably 11 or more layers of above A horizons and B horizons alternately [301 layer] from 31 layers still more preferably in all. [31 or more layers of] In lamination of less than 11 layers, selective reflection by multiple interference becomes small, and reflectance does not become large. As for multilayer lamination extension polyester film, it is preferred to make both the surface into an A horizon. When a B horizon heats with a roll etc. in the surface for extension, it cannot raise to an extension temperature required to extend an A horizon, and an A horizon cannot be extended. When carrying out heat setting to a B horizon being the surface, in order that the surface may dissolve, temperature is seldom raised but thermal stability is insufficient.

[0033] In order to adjust overall thickness to one side or both sides of said multilayer lamination extension polyester film, other layers may be made to laminate further in the range in which the optical characteristic does not get worse.

[0034] Multilayer lamination extension polyester film in this invention is extended in the at least 1 direction, and biaxial extension is carried out preferably. As for extension temperature, it is preferred to carry out in T_g+50 ** from T_g of an A horizon. As draw magnification, in 1 axis extension, it is 10 times from twice, and even if the extension direction is a lengthwise direction and it is a transverse direction, it is not cared about. In biaxial

extension, draw magnification of a lengthwise direction and a transverse direction is 1.2 or more times and further 1.5 or more times, and they are 25 times from 5 times as area magnification. It has an advantage which can enlarge thickness before extension, so that draw magnification is large. When variation between layers of layer thickness of a laminated film before presenting extension is relatively the same simultaneously, since absolute thickness scattering becomes small, light interference in each class becomes large and reflectance increases by ***** by high magnification extension, it is desirable. As for this point to area magnification, it is preferred that they are 8 or more times and further 10 or more times. Although publicly known extension methods, such as biaxial extension, simultaneous biaxial extension, tubular extension, and inflation extension, are possible one by one as an extension method, one by one, biaxial extension is advantageous in respect of productivity and quality, and preferred. And as for an extended film, it is preferred to heat-treat for thermal stabilization (heat setting processing). As a temperature of heat treatment, it is high and what is lower than melting point-30 ** of A horizon polymer is more preferred than melting point-30 ** of B horizon polymer. However, since fusion of a B horizon will start if not much high, aggravation of thickness spots and continuation film production nature fall.

[0035] A thickness of one layer of an A horizon and a B horizon is 0.05-0.3 micrometer, respectively, and, as for multilayer lamination extension polyester film in this invention, it is preferred that variation in thickness of each class is 0.15 or less in relative standard deviation. If this relative standard deviation exceeds 0.15, interference on each class will become weak and reflectance will fall. Relative standard deviation of thickness of an A horizon (or B horizon) is called for from a following formula.

[0036]

[Equation 4]

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n}} / \bar{t}$$

ただし、 t_i : A層(またはB層)の各1層の厚み (μm)

\bar{t} : A層(またはB層)の前記厚みの平均値 (μm)

n : A層(またはB層)の積層数

である。

[0037] The multilayer lamination extension polyester film of this invention is manufactured by the desirable following method. First, lamination unextended Phi Lim is manufactured with the simultaneous multilayer extrusion process using a feed block. Namely, polymer (.) which forms the melt and the B horizon of the polymer (namely, the polyethylene 2, 6-naphthalate containing an inert particle) which forms an A horizon namely, — using a feed block for the melt of copoly ethylene terephthalate whose melting point is 210-245 ** — two-layer — alternation — and it laminates so that an A horizon may be formed in both the surfaces, and it develops and extrudes to a die. At this time, the polymer laminated by the feed block is maintaining the laminated gestalt. Cooling solidification of the sheet extruded from the die is carried out with a casting drum, and it serves as a multilayer lamination unstretched film. This unstretched film is heated by predetermined temperature, is extended by a lengthwise direction and/or the transverse direction, and is heat-treated and rolled round at a predetermined temperature.

[0038]

[Example] Next, it has an example and this invention is explained. The physical properties in an example were measured by the following method.

[0039] 1) The melting point of polyester, a glass transition point (T_g)

20 mg of chips of polyester are sampled and the melting point is measured for glass-transition-temperature **** with the heating rate of 20 ** / min. using DSC by TA INSU vine face company (DSC2920).

[0040] 2) Cut down the thickness laminated film of each class to a triangle, and carry out embedding with an epoxy resin after fixing to an embedding capsule. A section parallel to a lengthwise direction is used as the thin film section of 50-nm thickness with a microtome (ULTRACUT-S). A transmission electron microscope is used, and a photograph is observed and taken in accelerating voltage 100kv, and from a photograph, the thickness of each class is measured and it asks for average thickness and relative standard deviation.

[0041] 3) Measure relative mirror reflectivity with the mirror in each wavelength which carried out aluminum vacuum evaporation in the range with a wavelength of 350 to 2100 nm using reflectance Shimadzu make spectrophotometer MPC-3100. The reflectance makes wavelength used as a peak peak wavelength, and measures the reflectance.

[0042] 4) Measure the light transmission in each wavelength in the range with a wavelength of 350 to 2100 nm using Shimadzu spectrophotometer MPC-3100 like transmissivity reflectance. The peak wavelength and

transmissivity are measured.

[0043]5) It asks for the light transmission in total-light-transmittance each wavelength, and let average light transmission in a light range (450 nm - 700 nm) be total light transmittance.

[0044]6) When rolling round the film which carried out rolling-up nature film production, carry out a rank division on the following standard.

O : -- O: as for which a problem is not in rolling up -- although speed is reduced, or condition adjustment is carried out and **:BUTSU, wrinkles, etc. which can be rolled round occur, it can roll round somehow -- even if it carries out x:condition adjustment, neither BUTSU nor wrinkles can be rolled round severely [0045]7) Observe the situation at the time of film production nature film production, and carry out a rank division on the following standard.

O : when producing a film, there are no problems, such as cutting.

O : although the conditions for producing a film are limited narrowly, extraction of a long roll is possible.

**: When carrying out continuation film production, it is difficult for there to be problems, such as cutting, and to extract a long roll.

x: It is inferior to continuation film production nature, and film production is possible only in ultrashort time amount.

[0046][Example 1] -- the ratio of the mean particle diameter of 0.2 micrometer, and a major axis to a minor axis -- the relative standard deviation of 1.05 and particle diameter -- the real ball-like silica particle of 0.15 -- 0.1wt% -- it added. The polyethylene 2 of intrinsic viscosity (ortho-chlorophenol, 35 **) 0.62 and 6-naphthalate (PEN) were prepared as resin of an A horizon. the isophthalic acid which does not contain an inert particle -- 12-mol % -- the copoly ethylene terephthalate (IA12) of intrinsic viscosity (ortho-chlorophenol, 35 **) 0.65 which carried out copolymerization was prepared as resin of a B horizon. The glass transition point (Tg) of polyester of 121 ** and a B horizon was 74 ** the glass transition point (Tg) of polyester of an A horizon.

[0047]At 160 **, after 3-hour desiccation, supply each polyester to an extruder and it is ***** (ed), After branching A horizon polymer to 25 layers and branching B horizon polymer to 24 layers, it is made to join using a multilayer feed block device which an A horizon and a B horizon laminate by turns, It led to the die, with the laminating condition held, and the A horizon and the B horizon created the lamination unextended sheet of 49 layers of mutual totals which carried out the cast on the casting drum and were laminated. It adjusted so that the extruder capacity ratio of polymer of an A horizon and a B horizon might be set to 1:0.7, and it was made to laminate at this time, so that both surface layers may turn into an A horizon.

[0048]Said the lamination unextended sheet was extended 3.6 times to the lengthwise direction at the temperature of 140 **, it extended 5.7 times in the transverse direction at the extension temperature of 150 more **, and heat treatment was performed for 3 seconds at 210 **. Manufacturing conditions and film properties are shown in Tables 1 and 2.

[0049][Examples 2-12 and comparative examples 1-17] Manufacturing conditions were variously adjusted, as shown in Table 1, and the film of Examples 2-12 and the comparative examples 1-17 was obtained like Example 1. The characteristic is shown in Table 2.

[0050]

[Table 1]

項目	層数	A層										B層										延伸条件				全体厚み
		A層の樹脂					A層の厚みの相対標準偏差					B層の樹脂					B層の厚みの相対標準偏差					縦延伸		横延伸		
		樹脂種	溶点 T _g	不活性粒子	粒径	添加量	平均厚み	標準偏差	樹脂種	溶点 T _g	厚み	標準偏差	樹脂種	溶点 T _g	厚み	標準偏差	樹脂種	溶点 T _g	温度	倍率	温度	倍率				
単位	—	—	℃	—	μm	wt%	μm	—	—	—	—	℃	℃	μm	—	—	℃	℃	℃	—	℃	—	μm			
実施例 1	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 2	25	PEN	269	121	直球状シリカ	0.1	0.2	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 3	25	PEN	269	121	塊状炭酸カルシウム	1.5	0.01	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 4	101	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	100	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	20				
実施例 5	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA8-PET	234	75	0.09	0.05	46	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 6	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA15-PET	217	73	0.09	0.05	48	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 7	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	42	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 8	25	IA8-PEN	250	119	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	6				
実施例 9	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.16	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.11	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	6				
実施例 10	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.21	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.14	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	8				
実施例 11	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.09	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.09	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
実施例 12	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	SA12-PET	223	72	0.09	0.05	49	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 1	25	PEN	269	121	—	—	—	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 2	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.01	0.3	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 3	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	1	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 4	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.005	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 5	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.6	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 6	25	PET	258	78	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	4	100	3.6	110	4.5	210	5				
比較例 7	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PEN	235	105	0.09	0.05	16	140	3.6	150	5.7	220	5				
比較例 8	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	PET	258	78	0.09	0.05	43	140	3.6	150	5	230	5				
比較例 9	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA20-PET	204	71	0.09	0.05	50	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 10	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA3-PET	248	77	0.09	0.05	44	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 11	25	NDC15-PET	217	88	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	13	110	3.6	120	5.7	210	5				
比較例 12	25	IA18-PEN	220	110	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	36	120	3.6	150	5.7	230	5				
比較例 13	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	—	—	—	—	—	5				
比較例 14	5	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.05	4	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5				
比較例 15	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.35	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.35	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	17				
比較例 16	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.03	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.03	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	1.5				
比較例 17	25	PEN	269	121	真珠状シリカ	0.2	0.1	0.13	0.18	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.2	47	140	3.6	150	5.7	210	5				

PEN: ポリエチレンテレフタレート

PET: ポリエチレンテレフタレート

IAB-PEN: イソブチレン酸18%共重合ポリアリレート, 6%ブチレート

NDC15-PET: ナフタレン-1,5-ジカルボン酸15%共重合ポリアリレート

IA18-PEN: イソブチレン酸18%共重合ポリアリレート, 6%ブチレート

IA12-PET: イソブチレン酸12%共重合ポリアリレート

IA8-PET: イソブチレン酸8%共重合ポリアリレート

IA15-PET: イソブチレン酸15%共重合ポリアリレート

SA12-PET: ステアリン酸12%共重合ポリアリレート

PET: ポリエチレンテレフタレート

IA20-PET: イソブチレン酸20%共重合ポリアリレート

IA3-PET: イソブチレン酸3%共重合ポリアリレート

[0051]

[Table 2]

単位	反射率		透過率		全光線透過率	巻き取り性	製膜性	備考
	ピーク波長	反射率	ピーク波長	透過率				
単位	n m	%	n m	%	%			
実施例 1	560	97	560	22	80	◎	◎	
実施例 2	560	97	560	21	81	◎	◎	
実施例 3	560	97	560	20	78	◎	◎	
実施例 4	560	99	560	5	76	◎	◎	
実施例 5	560	96	560	24	77	◎	◎	
実施例 6	560	98	560	16	82	◎	◎	
実施例 7	560	96	560	22	80	◎	◎	
実施例 8	720	93	720	19	81	◎	◎	
実施例 9	880	96	880	15	83	◎	◎	
実施例 10	560	98	560	15	80	◎	◎	
実施例 11	560	95	560	25	81	◎	◎	
実施例 12	560	97	560	23	80	◎	◎	
比較例 1	560	99	560	22	85	×	△	滑り性が悪い、巻けない
比較例 2	560	99	560	22	85	×	○	滑り性が悪い、巻けない
比較例 3	560	80	560	20	68	◎	◎	
比較例 4	560	99	560	23	85	×	○	滑り性が悪い、巻けない
比較例 5	560	85	560	20	68	◎	◎	
比較例 6	ピーク無し	—	ピーク無し	—	80	◎	◎	
比較例 7	560	40	560	60	78	◎	◎	
比較例 8	560	30	560	40	65	◎	×	切断の発生が多い。フィルムが白化。
比較例 9	560	98	560	21	82	○	×	厚み斑が大きく、切断が多い
比較例 10	560	40	560	50	74	◎	△	切断が多い
比較例 11	560	45	560	57	80	◎	◎	
比較例 12	560	55	560	52	79	◎	◎	
比較例 13	560	46	560	55	82	×	△	未延伸では、粒子による突起が形成しない
比較例 14	560	30	560	70	81	◎	◎	
比較例 15	ピーク無し	—	ピーク無し	—	81	◎	◎	
比較例 16	ピーク無し	—	ピーク無し	—	81	△	×	フィルムが薄く、製膜困難。
比較例 17	560	40	560	73	82	◎	◎	

[0052]

[Effect of the Invention] This invention is multilayer lamination extension polyester film which arranges regularly a layer with a low refractive index, and a high layer by turns and to which selective reflection of the light is carried out by structural interference between layers. The multilayer lamination extension polyester film which could attain the selective reflection by interference very efficiently, and was excellent in rolling-up nature and film production nature is provided.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-141567
(P2000-141567A)

(43) 公開日 平成12年5月23日 (2000.5.23)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0
27/20		27/20	Z 4 F 2 1 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
13/04		13/04	
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-313115

(22) 出願日 平成10年11月4日 (1998.11.4)

(71) 出願人 000003001

帝人株式会社

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72) 発明者 室岡 博文

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(72) 発明者 徳田 寛志

神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帝人株式会社相模原研究センター内

(74) 代理人 100077263

弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層積層延伸ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 屈折率の低い層と高い層を交互に規則的に配置させ、層間の構造的な干渉によって光を選択反射させる多層積層延伸ポリエステルフィルムであって、極めて効率的に干渉による選択反射を達成でき、且つ巻き取り性、製膜性に優れた多層積層延伸ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】 平均粒径が0.01~2 μ mの不活性粒子を0.001~0.5重量%含有するポリエチレン-2,6-ナフタレートからなる層(A層)と融点が210℃から245℃のコポリエチレンテレフタレートからなる層(B層)とを交互に総数11層以上積層し、A層とB層のガラス転移点(T_g)の差が40℃以上であり、かつA層およびB層の各1層の厚みが0.05~0.3 μ mであることを特徴とする少なくとも1方向に延伸された多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が0.01~2 μ mの不活性粒子を0.001~0.5重量%含有するポリエチレン-2,6-ナフタレートからなる層(A層)と融点が210~245℃のコポリエチレンテレフタレートからなる層(B層)とを交互に総数11層以上積層し、A層とB層のガラス転移点(T_g)の差が40℃以上であり、かつA層およびB層の各1層の厚みが0.05~0.3 μ mであることを特徴とする少なくとも1軸方向に延伸された多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項2】 A層中の不活性粒子が長径と短径の比が1.2以下の球状粒子である請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項3】 B層のコポリエチレンテレフタレートがイソフタル酸共重合のコポリエチレンテレフタレートである請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項4】 イソフタル酸成分の共重合割合がコポリエチレンテレフタレートの全酸成分当り4~18モル%である請求項3記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項5】 積層総数が31層以上である請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項6】 A層を構成するポリエステルの融点が、B層を構成するポリエステルの融点より高く、その差が20℃以上である請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項7】 多層積層構造のうち、少なくとも11層の交互積層構造を形成するA層およびB層の各層の厚みの相対標準偏差が0.15以下である請求項1または5記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項8】 多層積層構造のうち、少なくとも31層の交互積層構造を形成するA層およびB層の各層の厚みの相対標準偏差が0.15以下である請求項7記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項9】 両表面がA層である請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項10】 多層積層延伸ポリエステルフィルムが2軸延伸フィルムである請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項11】 フィルムがA層のポリエステルのT_g℃からT_g+50℃の範囲の温度で延伸されている請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【請求項12】 フィルムが延伸処理後、B層のポリエステルの融点-30℃より高く、A層のポリエステルの融点-30℃よりも低い温度で熱処理されている請求項1記載の多層積層延伸ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多層積層延伸ポリエ

ステルフィルムに関する。詳しくは、屈折率の低い層と高い層を交互に規則的に配置させ、層間の構造的な干渉によって光を選択反射させる多層積層延伸ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】 多層積層フィルムは低い屈折率の層と高い屈折率の層とを交互に多数積層することで、これら層の間の構造的な光干渉によって特定の波長の光を選択的に反射し、透過する特性を付与することができ、光学干渉フィルムとすることができる。この染料を使用しない構造的な発色により、退色性や意匠性に優れたフィルムを提供することができる。また、選択的にある波長の光を反射し、その選択波長を制御できることより、玉虫色に見える意匠性に優れたフィルム、光の反射率が高いことを利用した金属を使わない金属光沢フィルム、反射ミラーとしての用途、延伸により屈折率の異方性を持たせて、反射型の偏光板としての用途が展開されている。

【0003】 このような多層積層フィルムとしては、米国特許第3711176号明細書には、厚みが0.05 μ mから1 μ mで、少なくとも屈折率が0.05の異なる層を少なくとも50層積層させ、厚みを変化させることで、赤外光、可視光、紫外光を選択的に反射できることが開示されており、色素を使わない発色フィルムや金属を使わない金属光沢フィルムが提案されている。

【0004】 米国特許第4310584号明細書には、多層化した真珠光沢の光干渉フィルムにポリエステルを使用することが記載されており、該フィルムは高屈折率のポリマーと低屈折率のポリマーの交互の層を有している積層未延伸フィルムである。高い屈折率のポリマー層は熱可塑性ポリエステルまたはコポリエステル（例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレートおよび1種以上のグリコール及び/又は1種以上の二塩基酸を用いて合成された様々な熱可塑性コポリエステル)を含むキャストした未延伸フィルムである。しかしながら、これらはいずれも未延伸フィルムであり、層の厚みの微妙な変化で発色する色に変化し、色斑等を生じる。

【0005】 米国特許第5122905号明細書（フィトリ）には、2種の、性質の異なるポリマー材料を多層に積層させ、入射光の少なくとも30%の反射率を示す反射フィルムが記載されている。各層は光学的厚さが少なくとも0.45 μ mであり、隣接する層の屈折率差は少なくとも0.03である。米国特許第5122506号明細書（フィトリ）には同様に反射体が記載されており、各層は事実上大半が0.09 μ m以下、または少なくとも0.45 μ mの厚さを有し、かつ隣接する層の屈折率差は少なくとも0.03である。米国特許第5126880号明細書（フィトリ）にも、層の一部の厚さが0.09~0.45 μ mの間である多層反射体が記載されており、残りの層の光学的厚さは0.

0.9 μm より大きくなくまたは少なくとも 0.45 μm である。屈折率の差は少なくとも 0.03 である。

【0006】上記 3 件のフィートリーの米国特許明細書は、ポリマー材料を積層させて、反射体を作る際、顕著な真珠光沢を呈さず、構造的な光干渉によって広い波長領域で反射体を作るのは難しいことを示している。フィートリーの上記米国特許第 5126880 号明細書にはより厚い層が均一なバックグランド反射を与えるため、そのような反射体での真珠光沢は、裸眼では殆ど見えないことが記載されている。

【0007】米国特許第 3610729 号明細書には、多層積層フィルムの一軸延伸によって、1 つの偏光面の光は反射すると同時にそれと直交の偏光面を持つ光を実質上透過するような偏光子が記載されている。これは、1 軸延伸によって、一方の層が複屈折を持ち、かつ他方が等方性であるような交互のポリマー層から形成されている。一方の層の複屈折は、1 軸延伸の結果、ポリマー分子を単方向に配向させることによって発現される。また、複屈折を示す層は、延伸により、延伸方向においては屈折率が増大するが、面内のそれと直交する方向においては屈折率が減少し、複屈折が増大する。したがって、該層は、延伸方向と直交する方向の屈折率が隣接する等方性層の屈折率と等しくなるまで延伸されることで、延伸方向では隣接する層間の屈折率差は大きくなり、それと直交する方向の屈折率は隣接する層の屈折率と実質的に等しくなる。複屈折を示す層のポリマーとしては、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリカーボネート、およびポリパラキシレンが有用な材料と記載されている。米国特許第 4525413 号明細書では、極めて高い屈折率が列举されたいくつかの材料によって達せられるが、これらの材料は光透過性能、押出し加工性が乏しく、高いコストのため、製造上の問題を含んでいる。

【0008】現在市販されている偏光子の多くは、延伸された着色ポリマーフィルム（吸収偏光子）である。この吸収偏光子では、1 つの偏光面の光を透過し、それと直交する光は吸収して熱に転化することで、直線偏光を作り出しており、その偏光度は極めて高い上、フィルム状であるため、平面状の表示素子に組み込みやすく、LCD 等の表示素子に唯一使用されている。しかしながら、吸収により、偏光を作り出しているために、原理的に光の利用効率は高くない。また、液晶プロジェクターのような高光量下での使用では、吸収による熱の蓄積が問題になり、また、2 色性染料を劣化させたり、ベースポリマーである PVA（ポリビニルアルコール）の耐熱性が問題となる。

【0009】米国特許第 4756953 号明細書には、一軸延伸したポリエチレンナフタレート（PEN）に組み込まれた二色性染料の使用が記載されている。PEN は、通常の PVA をベースとする偏光子に比べて、耐熱

性、耐水性に優れている。このような吸収型の偏光子は、偏光度は高いが、光の利用効率が低い。それに対して、反射型の偏光子は、偏光度は低い、吸収が無いので、高光量下で利用でき、また反射した光の偏光を転換して、利用効率を高めることもできる。

【0010】米国特許第 5486949 号明細書には、多様なポリマーの組み合わせによる積層させた反射型の偏光子が記載されている。この偏光子は未延伸ではほぼ等しい屈折率を示すが、一軸延伸された時、ポリマー間の屈折率差が発現されるような第一および第二のポリマー材料を多数積層させたものであり、ポリエチレン 2-6 ナフタレート（PEN）は最適な材料のひとつとして例示されている。

【0011】また、特表平 9-506837 号公報にも、ナフタレンジカルボン酸ポリエステルと別の選ばれたポリマーとの複数の交互の層を含んでなる多層化ポリマーフィルムで厚さが 0.5 μm 未満であり、かつ結晶性ナフタレンジカルボン酸ポリエステル層の少なくとも 1 つの面内軸に関する屈折率が、選ばれたポリマーの隣接する層よりも高いフィルムが記載されている。さらに、特表平 9-506984 号公報には、このような多層化ポリマーフィルムを用いた反射偏光子が記載されている。

【0012】しかし、これらの多層化ポリマーフィルムは、光学的に光線透過率を高くさせるために、表面層中には、滑剤を含んでおらず、ハンドリングが難しい。特に、厚いフィルムでは、問題は少ないが、薄いフィルムを製膜する場合は、巻取りが困難であり、ハンドリングが出来なくなる。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、光干渉によって特定の波長の光を選択的に反射させる多層積層延伸フィルムであって、選択性や発色性を高めるとともに、製膜性、巻取り性、ハンドリング性に優れた、光干渉フィルムとして有用な多層積層延伸フィルムを提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、ある大きさの不活性粒子、好ましくは光学的な特性をあまり劣化させない不活性粒子を少量含有するポリエチレン-2, 6-ナフタレートの層と、これよりガラス転移点（Tg）が 40℃ 以上低い特定のポリマーの層とを、総数で 11 層以上、さらには 31 層以上交互に積層し、かつこれら 2 種の層のそれぞれの 1 層の厚みを特定の厚みにすることで上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

【0015】すなわち、本発明は、平均粒径が 0.01 ~ 2 μm の不活性粒子を 0.001 ~ 0.5 重量% 含有するポリエチレン-2, 6-ナフタレートからなる層（A 層）と融点が 210℃ から 245℃ のコポリエチレ

ンテレフタレートからなる層(B層)とを交互に総数11層以上積層し、A層とB層のガラス転移点(T_g)の差が40℃以上であり、かつA層およびB層の各1層の厚みが0.05~0.3μmであることを特徴とする少なくとも1方向に延伸された多層積層延伸ポリエステルフィルムである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明においてA層を構成するポリエステルはポリエチレン-2, 6-ナフタレートである。このポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートホモポリマー及びエチレン-2, 6-ナフタレート成分がポリマーを構成する全成分の85モル%以上、好ましくは98モル%以上を占めるコポリマーを包含する。この中前記ホモポリマーが好ましい。これらポリマーを用いることで、A層が高いガラス転移点(T_g)を維持するという利点を有する。このT_gとしては110℃以上、さらには115℃以上が好ましい。この上限としては125℃が好ましい。

【0017】コポリマーを構成する共重合成分としては、酸成分としては例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸のような他の芳香族カルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分としては例えば、ブタンジオールヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることができる。

【0018】前記ポリエチレン-2, 6-ナフタレートの固有粘度(オルソクロロフェノール、35℃)は0.45~0.8、さらには0.5~0.7が好ましい。

【0019】本発明においてA層を構成するポリエチレン-2, 6-ナフタレートは、フィルムの巻取り性を向上させるため、平均粒径が0.01μmから2μmの範囲にある不活性粒子を0.001重量%から0.5重量%の割合で含有する。不活性粒子の平均粒径が0.01μm未満ではフィルム巻取り性の向上が不十分であり、一方2μmを超えると粒子による光学特性の悪化が顕著になり、光線透過率が減少する。この光線透過率は70%以上が好ましく、これより小さいと光学用途には性能不足となる。この平均粒径は、好ましくは0.05~1μmであり、更に好ましくは0.1~0.3μmである。また、不活性粒子の含有量が0.001重量%未満では巻取り性向上の効果が不十分であり、一方0.5重量%を超えると光学特性の悪化が顕著となる。この含有量は、好ましくは0.005~0.2重量%である。

【0020】このような不活性粒子としては、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、カオリン、タルクのような無機不活性粒子、シリコン、

架橋ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のような有機不活粒子を挙げることができる。

【0021】前記不活性粒子は、その長径と短径の比が1.2以下、さらには1.1以下である球状粒子(以下、真球状粒子ということがある)であることが、フィルムの滑り性と光学特性をバランスさせる点から好ましい。

【0022】前記不活性粒子は、また、粒度分布がシャープであることが好ましく、例えば相対標準偏差が0.3未満、さらには0.2未満のものが好ましい。相対標準偏差が大きい粒子を使用すると、粗大粒子の頻度が大きくなり、光学的な欠陥を生ずる場合がある。

【0023】ここで、不活性粒子の平均粒径、粒径比及び相対標準偏差は、まず粒子表面に導電性付与のための金属を極く薄くスパッターし、電子顕微鏡にて、1万~3万倍に拡大した像から、長径、短径および面積円相当径を求め、次いでこれらを次式の当てはめることで算出される。

【0024】

【数1】

平均粒径=測定粒子の面積円相当径の総和/測定粒子数

【0025】

【数2】粒径比=粒子の平均長径/該粒子の平均短径

【0026】

【数3】

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (D_i - \bar{D})^2}{n}} / \bar{D}$$

ただし、D_i:個々の粒子の面積円相当径(μm)

\bar{D} :面積円相当径の平均値

n:粒子の数

である。

【0027】なお、不活性粒子としては、酸化チタンや硫化亜鉛のような顔料として作用するような粒子や着色している粒子は、光学的な特性を劣化させるので、その使用を出きるだけ避けた方が好ましくない。

【0028】本発明においてB層を構成するポリエステルは、融点が210℃~245℃のコポリエチレンテレフタレートである。この融点が210℃未満では、ポリマーの結晶性が低くなりすぎ、製膜が難しい。また、B層の耐熱性が劣り、全体の耐熱性に悪影響を与える。一方、融点が245℃を超えると、ポリマーの結晶性が増加し、該ポリマーのガラス転移点(T_g)に対しては相対的に高い延伸温度での配向結晶化が進み、連続製膜性が悪くなり、またA層との密着性が低下する。

【0029】前記コポリエチレンテレフタレートの融点、T_gは、共重合成分の種類と量を選択、調整することで調整することが出来る。該共重合成分は、ジカルボ

ン酸成分であってもグリコール成分であってもよく、ジカルボン酸成分としては例えば、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の如き芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の如き脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の如き脂環族ジカルボン酸等を挙げることができ、グリコール成分としては例えばブタンジオールヘキサンジオール等の如き脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオール等を挙げることができる。特に共重合酸成分として、イソフタル酸を用いることが、本発明を達成する上で好ましい。これらの共重合成分は単独または二種以上を使用することができる。イソフタル酸の共重合量としては、好ましくは4～18モル%、更に好ましくは8～15モル%である。B層には、不活性粒子は実質上無いほうがよいが、光学的な特性が悪化しない範囲であれば、添加されていても支障はない。

【0030】前記コポリエチレンテレフタレート固有粘度（オルソクロロフェノール、35℃）は0.45～0.8、さらには0.5～0.7が好ましい。

【0031】本発明において、多層積層延伸ポリエステルフィルムのA層とB層のガラス転移点（Tg）の差は40℃以上である。この範囲であれば、A層のTgに見合った温度で延伸すると、該温度はB層のポリマーにとっては過大の延伸温度となり、延伸による配向が抑えられ、ほとんど流動（フロー延伸）に近くなる。したがって、A層のポリマーは延伸により配向し屈折率が增大するが、B層のポリマーは配向が抑えられ、両者の屈折率差が大きくなる。Tg差は40℃未満では、A層ポリマーに合せた延伸温度とB層ポリマーのTg差が小さくなり、延伸後のA層、B層の屈折率差が不十分となる。

【0032】本発明における多層積層延伸ポリエステルフィルムは、上記のようなA層とB層を総数で11層以上、好ましくは31層以上、さらに好ましくは31層から301層交互に積層したものである。11層未満の積層では多重干渉による選択反射が小さくなり、反射率が大きくならない。多層積層延伸ポリエステルフィルムはその両表面をA層とすることが好ましい。B層が表面では、延伸のためロール等で加熱する際に、A層を延伸するのに必要な延伸温度に上げることができず、A層を延伸することが出来ない。またB層が表面であると熱固定する際に表面が融解するために、あまり温度が上げられず、熱的な安定性が不十分である。

【0033】また、前記多層積層延伸ポリエステルフィルムの片面または両面に全体厚みを調整するために、光学的特性が悪化しない範囲で、他の層をさらに積層させてもよい。

【0034】本発明における多層積層延伸ポリエステルフィルムは少なくとも1方向に延伸され、好ましくは2軸延伸されている。延伸温度はA層のTgからTg+5

0℃の範囲で行うことが好ましい。延伸倍率としては、1軸延伸の場合、2倍から10倍で、延伸方向は、縦方向であっても横方向であっても構わない。2軸延伸の場合は、縦方向および横方向の延伸倍率が1.2倍以上、さらには1.5倍以上であって、面積倍率として5倍から25倍である。延伸倍率が大きい程、延伸前の厚みを大きくすることができる利点を有する。同時に、延伸に供する前の積層フィルムの層厚みの層間のバラツキが相対的には同じである場合、高倍率延伸による層間化により、絶対的な厚みバラツキが小さくなり、各層での光干渉が大きくなり、反射率が增大するので好ましい。かかる点から、面積倍率は8倍以上、さらには10倍以上であることが好ましい。延伸方法としては、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、チューブラー延伸、インフレーション延伸等の公知の延伸方法が可能であるが、逐次2軸延伸が生産性、品質の面で有利であり、好ましい。そして、延伸されたフィルムは、熱的な安定化のために、熱処理（熱固定処理）をするのが好ましい。熱処理の温度としては、B層ポリマーの融点-30℃より高く、A層ポリマーの融点-30℃より低いのが好ましい。ただし、あまり高いとB層の融解が始まるため、厚み斑の悪化や連続製膜性が低下する。

【0035】本発明における多層積層延伸ポリエステルフィルムは、A層およびB層はそれぞれ1層の厚みが0.05～0.3μmであり、各層の厚みのバラツキが相対標準偏差で0.15以下であることが好ましい。この相対標準偏差が0.15を超えると、各層での干渉が弱くなり、反射率が低下する。A層（またはB層）の厚みの相対標準偏差は下記式から求められる。

【0036】

【数4】

$$\text{相対標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}{n}} / \bar{t}$$

ただし、 t_i : A層（またはB層）の各1層の厚み（μm）

\bar{t} : A層（またはB層）の前記厚みの平均値（μm）

n : A層（またはB層）の積層数

である。

【0037】本発明の多層積層延伸ポリエステルフィルムは、好ましくは下記の方法で製造される。まず、フィードブロックを用いた同時多層押し出し法により、積層未延伸フィルムを製造する。すなわち、A層を形成するポリマー（すなわち、不活性粒子を含有するポリエチレン-2，6-ナフタレート）の溶融物とB層を形成するポリマー（すなわち、融点が210～245℃のコポリエチレンテレフタレート）の溶融物を、フィードブロックを用いて2層が交互にかつ両表面にA層が形成されるように積層し、ダイに展開して押出す。このとき、フィ

ードブロックで積層されたポリマーは積層された形態を維持している。ダイより押し出されたシートは、キャストリングドラムで冷却固化され、多層積層未延伸フィルムとなる。この未延伸フィルムは、所定の温度に加熱され、縦方向および／または横方向に延伸され、所定の温度で熱処理され、巻き取られる。

【0038】

【実施例】次に実施例をもって、本発明を説明する。なお、例中の物性は下記の方法で測定した。

【0039】1) ポリエステルの融点、ガラス転移点 (T_g)

ポリエステルのチップを20mgサンプリングし、TAインスツルメンツ社製DSC (DSC2920)を用い、20℃/min.の昇温速度で、ガラス転移温度および融点を測定する。

【0040】2) 各層の厚み

積層フィルムを三角形に切り出し、包埋カプセルに固定後、エポキシ樹脂にて包埋する。マイクロトーム (ULTRACUT-S)で縦方向に平行な断面を50nm厚の薄膜切片にする。透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧100kVにて観察、撮影し、写真より、各層の厚みを測定し、平均厚み、相対標準偏差を求める。

【0041】3) 反射率

島津製作所製分光光度計MPC-3100を用い、各波長でのアルミ蒸着したミラーとの相対鏡面反射率を波長350nmから2100nmの範囲で測定する。その反射率がピークとなる波長をピーク波長とし、その反射率を測定する。

【0042】4) 透過率

反射率と同様に島津製作所製分光光度計MPC-3100を用い、各波長での光線透過率を波長350nmから2100nmの範囲で測定する。そのピーク波長と透過率を測定する。

【0043】5) 全光線透過率

各波長での光線透過率を求め、可視光領域 (450nm～700nm)での平均光線透過率を全光線透過率とする。

【0044】6) 巻き取り性

製膜したフィルムを巻き取る際に、次ぎの基準でランク分けする。

◎：巻き取りに問題無い

○：速度を落としてたり、条件調整して、巻き取れる

△：ブツ、シワ等が発生するが、何とか巻き取れる

×：条件調整しても、ブツやシワがひどく、巻き取れない

【0045】7) 製膜性

製膜時の状況を観察し、次ぎの基準でランク分けする。

◎：製膜する上で切断等の問題が無い。

○：製膜可能であるための条件が狭く限定されるが、長尺のロールの採取は可能。

△：連続製膜する上で、切断等の問題があり、長尺のロールを採取するのが難しい。

×：連続製膜性に劣り、極短時間でしか製膜ができない。

【0046】【実施例1】平均粒径0.2μm、長径と短径の比が1.05、粒径の相対標準偏差が0.15の真球状シリカ粒子を0.1wt%添加した、固有粘度 (オルソクロロフェノール、35℃) 0.62のポリエチレン-2,6-ナフタレート (PEN)をA層の樹脂として調製した。また不活性粒子を含まないイソフタル酸を12mol%共重合した、固有粘度 (オルソクロロフェノール、35℃) 0.65のコポリエチレンテレフタレート (IA12)をB層の樹脂として調製した。A層のポリエステルのガラス転移点 (T_g)は121℃、B層のポリエステルのガラス転移点 (T_g)は74℃であった。

【0047】それぞれのポリエステルを160℃で3時間乾燥後、押し出し機に供給して溶融し、A層ポリマーを25層、B層ポリマーを24層に分岐させた後、A層とB層が交互に積層するような多層フィードブロック装置を使用して合流させ、その積層状態を保持したままダイへと導き、キャストリングドラム上にキャストしてA層とB層が交互の積層された総数49層の積層未延伸シートを作成した。このとき、A層とB層のポリマーの押し出し量比が1:0.7になるように調整し、かつ両表面層がA層となるように積層させた。

【0048】前記積層未延伸シートを140℃の温度で縦方向に3.6倍延伸し、さらに150℃の延伸温度で横方向に5.7倍に延伸し、210℃で3秒間熱処理を行った。製造条件、フィルム物性を表1、2に示す。

【0049】【実施例2～12、比較例1～17】製造条件を表1に示すように種々調整し、実施例1と同様にして、実施例2～12、比較例1～17のフィルムを得た。その特性を表2に示す。

【0050】

【表1】

項目	層数	A層の樹脂										B層				A層とB層との		延伸条件				全体厚み
		樹脂種	融点 T _g	A層の樹脂		A層の厚みの相対標準偏差		層数	B層の樹脂		B層の厚みの相対標準偏差		A層とB層との T _g 差	延伸条件		熱安定温度						
				不活性粒子	粒径	添加量	樹脂種		融点 T _g	厚み	標準偏差	温度		倍率								
単位		—	℃	μm	wt %	μm	—	—	℃	μm	—	℃	—	℃	—	℃	μm					
実施例1	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例2	25	PEN	269	121	真珠状	0.1	0.2	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例3	25	PEN	269	121	塊状	1.5	0.01	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例4	101	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	103	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	20
実施例5	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA8-PET	234	75	0.09	0.05	46	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例6	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA15-PET	217	73	0.09	0.05	48	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例7	25	IA6-PEN	250	119	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	42	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例8	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.15	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.11	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	6
実施例9	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.21	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.14	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	8
実施例10	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	230	5
実施例11	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.09	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.09	47	140	3.6	150	5.7	210	5
実施例12	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	SA12-PET	223	72	0.09	0.05	49	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例1	25	PEN	269	121	—	—	—	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例2	25	PEN	269	121	真珠状	0.01	0.3	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例3	25	PEN	269	121	真珠状	0.1	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例4	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.0005	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例5	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.6	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例6	25	PET	258	78	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	4	100	3.6	110	4.5	210	5
比較例7	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PEN	235	105	0.09	0.05	16	140	3.6	150	5.7	220	5
比較例8	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	PET	258	78	0.09	0.05	43	140	3.6	150	5	230	5
比較例9	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA20-PET	204	71	0.09	0.05	50	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例10	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA3-PET	248	77	0.09	0.05	44	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例11	25	NDC15-PET	217	88	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	13	110	3.6	120	5.7	210	5
比較例12	25	IA18-PEN	220	116	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	35	120	3.6	150	5.7	230	5
比較例13	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	—	—	—	—	—	5
比較例14	5	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.05	4	IA12-PET	223	74	0.09	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	5
比較例15	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.35	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.35	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	17
比較例16	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.03	0.05	24	IA12-PET	223	74	0.03	0.05	47	140	3.6	150	5.7	210	1.5
比較例17	25	PEN	269	121	真珠状	0.2	0.1	0.13	0.18	24	IA12-PET	223	74	0.09	0.2	47	140	3.6	150	5.7	210	5

PEN: α -リノール酸、5-ナフタールPET: α -リノール酸IA6-PET: α -リノール酸12%共重合体 α -リノール酸、6-ナフタールNDC15-PET: α -リノール酸15%共重合体 α -リノール酸、15-ナフタールIA18-PET: α -リノール酸18%共重合体 α -リノール酸、18-ナフタールIA12-PET: α -リノール酸12%共重合体 α -リノール酸、12-ナフタールIA8-PET: α -リノール酸8%共重合体 α -リノール酸、8-ナフタールIA15-PET: α -リノール酸15%共重合体 α -リノール酸、15-ナフタールSA12-PET: α -リノール酸12%共重合体 α -リノール酸、12-ナフタールPET: α -リノール酸IA20-PET: α -リノール酸20%共重合体 α -リノール酸、20-ナフタールIA3-PET: α -リノール酸3%共重合体 α -リノール酸、3-ナフタール

【0051】

【表2】

単位	反射率		透過率		全光線透過率	巻き取り性	製膜性	備考
	ピーク波長	反射率	ピーク波長	透過率				
単位	nm	%	nm	%	%			
実施例1	560	97	560	22	80	◎	◎	
実施例2	560	97	560	21	81	◎	◎	
実施例3	560	97	560	20	78	◎	◎	
実施例4	560	99	560	5	78	◎	◎	
実施例5	560	96	560	24	77	◎	◎	
実施例6	560	98	560	16	82	◎	◎	
実施例7	560	96	560	22	80	◎	◎	
実施例8	720	93	720	19	81	◎	◎	
実施例9	880	96	880	15	83	◎	◎	
実施例10	560	98	560	15	80	◎	◎	
実施例11	560	95	560	25	81	◎	◎	
実施例12	560	97	560	23	80	◎	◎	
比較例1	560	99	560	22	86	×	△	滑り性が悪い、巻けない
比較例2	560	99	560	22	85	×	○	滑り性が悪い、巻けない
比較例3	560	80	560	20	68	◎	◎	
比較例4	560	99	560	23	85	×	○	滑り性が悪い、巻けない
比較例5	560	85	560	20	68	◎	◎	
比較例6	ピーク無し	-	ピーク無し	-	80	◎	◎	
比較例7	560	40	560	60	78	◎	◎	
比較例8	560	30	560	40	65	◎	×	切断の発生が多い。フィルムが白化。
比較例9	560	98	560	21	82	○	×	厚み斑が大きく、切断が多い
比較例10	560	40	560	50	74	◎	△	切断が多い
比較例11	560	45	560	57	80	◎	◎	
比較例12	560	55	560	52	79	◎	○	
比較例13	560	46	560	55	82	×	△	未延伸では、粒子による突起が形成しない
比較例14	560	30	560	70	81	◎	◎	
比較例15	ピーク無し	-	ピーク無し	-	81	◎	◎	
比較例16	ピーク無し	-	ピーク無し	-	81	△	×	フィルムが薄く、製膜困難。
比較例17	560	40	560	73	82	◎	◎	

【0052】

【発明の効果】本発明は屈折率の低い層と高い層を交互に規則的に配置させ、層間の構造的な干渉によって光を選択反射させる多層積層延伸ポリエステルフィルムであ

って、極めて効率的に干渉による選択反射を達成でき、且つ巻き取り性、製膜性に優れた多層積層延伸ポリエステルフィルムを提供する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

// B 2 9 C 55/02

B 2 9 C 55/02

B 2 9 K 67:00

105:16

503:04

B 2 9 L 7:00

9:00

F ターム(参考) 4F100 AA01A AA01C AA01E AK42A
 AK42B AK42C AK42D AK42E
 AL01B AL01D AL01E BA05
 BA05A BA05B BA25 BA26
 DE01A DE01C DE01E EJ37A
 EJ37B EJ37C EJ37D EJ37E
 GB90 JA05A JA05B JA05C
 JA05D JA05E JN06 JN21
 JN30 YY00A YY00B YY00C
 YY00D YY00E
 4F210 AA24E AA26 AB24 AG03
 AH73 QA02 QC06 QG01 QG15
 QG18 QW05
 4J002 BC032 BC042 CF061 CF081
 CP032 DE146 DE236 DH046
 DJ016 DJ036 DJ046 FA082
 FA086 GF00